



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10130112 A**(43) Date of publication of application: **19.05.98**

(51) Int. Cl.

**A01N 59/16**  
**A01N 59/26**  
**A61K 6/033**  
**A61L 27/00**  
**C01G 23/04**  
**C22C 1/10**  
**// A01N 25/08**

(21) Application number: **08307210**(22) Date of filing: **31.10.96**(71) Applicant: **AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL**

(72) Inventor: **NONAMI TOORU**  
**TOUGEDA HIROSHI**  
**KAMEYAMA TETSUYA**

**(54) COMPOSITE MATERIAL INHIBITING  
 PROPAGATION OF VARIOUS SAPROPHYTES**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject material which is useful as an economical inhibitor of various saprophytes propagation inhibitor which can safely inhibit the saprophyte propagation with energy saved and is useful as a biomaterial by pressing a specific shape of titanium oxide and a specific shape of hydroxyapatite into the base plate.

**SOLUTION:** This saprophytes propagation inhibitor is prepared by pressing spheres of titanium oxide or spheres coated with titanium oxide into the base plate. The infestation-inhibiting composite material and the biomaterial are prepared by pressing titanium oxide spheres, spheres coated with titanium oxide and/or hydroxyapatite, TCP or calcium phosphate spheres into the base plate. In addition, two or more kinds of spheres of titanium oxide, hydroxyapatite, TCP, calcium

phosphate, and antiinflammatory agents are preferably pressed in the base plate. The propagation inhibitor is useful for the prevention of propagation of saprophytes in water tanks and the like, while the composite material is useful as a biomaterial for artificial tooth crown, dental roots, artificial bone and the like.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-130112

(43)公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
A 0 1 N 59/16		A 0 1 N 59/16	Z
59/26		59/26	
A 6 1 K 6/033		A 6 1 K 6/033	
A 6 1 L 27/00		A 6 1 L 27/00	M
C 0 1 G 23/04		C 0 1 G 23/04	Z
審査請求 有 請求項の数4 F D (全 4 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願平8-307210	(71)出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22)出願日	平成8年(1996)10月31日	(72)発明者	野浪 亨 愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番地 猪子石住宅1棟302号
		(72)発明者	埴田 博史 愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番地 猪子石住宅4棟301号
		(72)発明者	亀山 哲也 愛知県名古屋市守山区小幡北山2761番地1394
		(74)指定代理人	工業技術院名古屋工業技術研究所長

(54)【発明の名称】 雑菌繁殖防止複合材料

(57)【要約】

【課題】 雑菌繁殖防止体および雑菌繁殖防止複合材料を提供する。

【解決手段】 基板に酸化チタン球状体または酸化チタンを被覆した球体を圧入したことを特徴とする雑菌繁殖防止体。また、基板に酸化チタン球状体または酸化チタンを被覆した球体、および／またはハイドロキシアパタイト、TCP、リン酸カルシウム球体を圧入したことを特徴とする雑菌繁殖防止複合材料。さらに、基板に効果のことなる2種類以上のセラミックス球体を圧入した雑菌繁殖防止複合材料および生体材料。

【効果】 本発明によれば、省エネルギー的であつ安全に雑菌の繁殖を防止することが可能な雑菌繁殖防止体および雑菌繁殖防止複合材料を提供することができる。本発明の上記雑菌繁殖防止体は、例えば、プール、水槽等における雑菌繁殖の防止材料として、また、上記雑菌繁殖防止複合材料は、人工歯根や人工歯冠、人工骨の材料などとして、有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板に酸化チタン球状体または酸化チタンを被覆した球体を圧入したことを特徴とする雑菌繁殖防止体。

【請求項2】 基板に酸化チタン球状体または酸化チタンを被覆した球体、および／またはハイドロキシアパタイト、TCP、リン酸カルシウム球体を圧入したことを特徴とする雑菌繁殖防止複合材料および生体材料。

【請求項3】 基板に作用効果のことなる2種類以上の球体を圧入した雑菌繁殖防止複合材料および生体材料。

【請求項4】 基板に酸化チタン、ハイドロキシアパタイト、TCP、リン酸カルシウム、消炎剤等の2種類以上の球体を圧入した請求項3記載の雑菌繁殖防止複合材料および生体材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、雑菌繁殖防止体、および雑菌繁殖防止複合材料に関するものであり、さらに詳しくは、本発明は、基板に酸化チタン球状体または酸化チタンを被覆した球体を圧入したことを特徴とする雑菌の繁殖を防止するのに有用な雑菌繁殖防止体、また、基板に酸化チタン球状体または酸化チタンを被覆した球体、および／またはハイドロキシアパタイト球体等を圧入したことを特徴とする生体材料として有用な雑菌繁殖防止複合材料、等に関するものである。本発明の雑菌繁殖防止体は、プール、水槽等の雑菌の繁殖の防止に有用であり、また、上記雑菌繁殖防止複合材料は、人工歯冠や歯根、人工骨などの生体材料として有用である。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、プール等では底や壁、タイルなどにぬめりが生じてすべりやすくなり危険なことがある。また飲料水でも長期間保存すると雑菌が繁殖し腐敗してしまう。従来、水等の浄化のために酸化チタンの粉末を用いて、光を照射しその光触媒機能により有機不純物等の分解処理を行うことが試みられている。しかし、処理後の水と酸化チタンの粉末の分離が難しく実用化できなかった（久永輝明、原田賢二、田中啓一、工業用水、379号、12（1990））。細菌やバクテリアの殺菌では酸化チタンにそれらの菌が吸着しないと効果が得られないが、従来の酸化チタン膜を被覆した板等ではそれらの菌を十分に吸着することができず効率が悪かった（青木編、バイオセラミックスの開発と臨床、p158、クインテッセンス出版（1987））。また、人工歯冠や歯根などでは虫歯菌などが付着する問題があった。特にハイドロキシアパタイトなど生体親和性の良い材料ではそれらの付着が多い。また、人工骨では手術後に雑菌が繁殖する問題がある。人工骨の親和性の向上のために金属基板にハイドロキシアパタイトを溶射被覆したものがあったが剥離することがあった。またハイドロキシアパタイトを被覆した人工骨はTCPを被覆したも

のに比べ初期固定が遅い。逆にTCPを被覆したものは長期の固定がよくない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、上記問題を解消することが可能な新しい雑菌繁殖防止材等を開発することを目標として鋭意研究を積み重ねた結果、基板に酸化チタン球状体または酸化チタンを被覆した球体、およびハイドロキシアパタイト球体等を圧入することによって、所期の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は上記の点に鑑み、主に省エネルギー的かつ安全に雑菌の繁殖を防止できる経済的な雑菌繁殖防止体および生体材料として有用な雑菌繁殖防止複合材料を提供することを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明、基板に酸化チタン球状体または酸化チタンを被覆した球体を圧入したことを特徴とする雑菌繁殖防止体、である。また、本発明の他の態様は、基板に酸化チタン球状体または酸化チタンを被覆した球体、および／またはハイドロキシアパタイト、TCP、リン酸カルシウム球体を圧入したことを特徴とする雑菌繁殖防止複合材料および生体材料、である。また、本発明の他の態様は、基板に効果のことなる2種類以上の球体を圧入した雑菌繁殖防止複合材料および生体材料、である。さらに、本発明は、基板に酸化チタン、ハイドロキシアパタイト、TCP、リン酸カルシウム、消炎剤等の2種類以上の球体を圧入した前記の雑菌繁殖防止複合材料および生体材料、を望ましい態様としている。

【0005】上記の目的は本発明によれば、基板に酸化チタン球状体または酸化チタンを被覆した球状セラミックス等の球体、および／またはハイドロキシアパタイト、TCP、リン酸カルシウム等の球体を圧入することによって達成される。本発明の雑菌繁殖防止体および雑菌繁殖防止複合材料の作用について説明すれば以下の通りである。本発明による雑菌繁殖防止体をプールの内側に張ったり、あるいは飲料水などを容れた容器に入れて置けば、ハイドロキシアパタイトが雑菌を吸着し太陽光や電灯の光を受けて、酸化チタンに電子や正孔が生成して酸化還元を行うため、その作用により雑菌の繁殖を防止できる。酸化チタンの粉末を用いる場合に比べ回収が容易である。また本発明による雑菌繁殖防止複合材料を人工歯根や人工歯冠に用いれば虫歯菌をハイドロキシアパタイトが吸着し酸化チタンが菌の繁殖を防止する。また人工骨ではこの基板を用いれば手術時に付着した雑菌の繁殖を酸化チタンにより防止できる。TCPやハイドロキシアパタイトを圧入した基板では骨欠損部に埋入することで新生骨と早期に結合する。また球体が剥離することがない。TCPは初期固定に優れハイドロキシアパタイトは長期の固定に優れるので、TCPとハイドロキ

シアパタイトを交互にまたは混合して圧入したものは初期固定が早く長期の固定も強固である。さらに酸化チタンと併せて3種を圧入したものは雑菌の繁殖もおさえられ好ましい。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】次に、本発明についてさらに詳述する。本発明において、基板の材質は、必要な強度を持ち加熱下で球体に圧入できる程度の塑性変形があればガラス、プラスチック、金属、セラミックス等何でもよい。具体的には、基板としては、例えば、チタンやチタン合金、ステンレス等の金属、ほう珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、シリカガラス等が好ましい。基板の形状は、角柱、円柱状、球状、板状、等どのような形状でもよい。また基板が閉じた形であっても、ふたがあってもなくてもよく、円管状や角管状であってもよい。

【0007】本発明に用いる酸化チタン球状体としては、粒状体の光触媒酸化チタンが好適に使用され、また、酸化チタンを被覆した球体としては、酸化チタン薄膜を形成した球体が使用される。上記酸化チタン薄膜は、四塩化チタンとアルコールとの反応によって得られるチタンのアルコキシドからチタニアゾルを作り、これをディップコーティング法やスピンコーティング法、塗布法、スプレー熱分解法等によって球体にコートしたのち、焼成して製作してもよいし、チタン製の球体をガス炎などで加熱、酸化してもよい。また超微粒子の酸化チタンの懸濁液を、ディップコーティング法やスピンコーティング法、塗布法、スプレー法などによって球体にコートしたのち焼成してもよい。その際の焼成温度は400℃～700℃、特に、500℃程度が好ましい。この場合、400℃を下回ると酸化チタンが光触媒として活性化するアナターゼ(anatase)結晶にならないこと、また、700℃を上回るとルチル(rutile)型結晶になってしまうことから、上記の温度範囲とすることが必要とされる。本発明に用いる酸化チタンを被覆するための球体は、セラミックス、金属、プラスチック等500℃で焼成でき、基板に圧入できる程度の強度があるものであればなんでもよい。具体的には、球体としては、例えば、アルミナやジルコニア、ガラス、チタン、ハイドロキシアパタイト、TCP(リン酸三カルシウム)、リン酸カルシウム、ディオプサイド、ウオラストナイトなどが好適なものとして例示される。また、上記球状体および球体の大きさは、1μmから5mm、好ましくは10μmから1mm、さらに好ましくは10μmから0.5mmが適当である。この場合、上記の範囲より小さいと均一に圧入するのが難しくなり、また、上記の範囲より大きいと、50%以上圧入するのが難しくなる。

【0008】圧入方法は上記球状体または球体を基板にシリコングリース、グリセリンなどにより付着させ、基板が塑性変形を起こす温度に加熱し加圧して行う。加熱

と加圧はホットプレス等を用いて行えばよい。金属基板を用いるときは酸化防止のため真空ホットプレスを用いるのがよい。圧入は上記球状体または球体の50%以上、例えば、50～60%まで行うのが好ましい。ガラスでは加熱により軟化するので加圧しなくても球体の自重で圧入できる場合がある。

【0009】こうして得られた雑菌繁殖防止体をプール等の内側に張ったり、飲料水などを容れた容器に入れておけば、ハイドロキシアパタイトが雑菌を吸着しさらに太陽光や電灯などの光をうけて酸化チタンに電子や正孔が生成して酸化還元を行い、その作用により雑菌の繁殖を防止できるため、プール等の底や壁、タイルなどにぬめりがついてすべるのを防止できる。また、同様に得られた雑菌繁殖防止複合材料を人工歯根として用いれば虫歯菌の繁殖を防止することができる。人工骨に用いれば手術による雑菌を殺菌できる。またハイドロキシアパタイトやTCP、リン酸カルシウムなどにより骨との親和性がよくなる。また人工骨には消炎剤を混合すれば手術による炎症を防止することもできる。特にこの発明は、例えば、酸化チタンとハイドロキシアパタイト、ハイドロキシアパタイトとTCP、消炎剤などの作用効果の異なる2種類以上の球体を交互にまたは混合して圧入することができるので、いままでにない優れた複合材料を提供できる。この場合、前述の球状体または球体、他の適宜の薬剤等の球体を適宜組合わせて使用することが可能である。

【0010】次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は当該実施例によって何ら限定されるものではない。

#### 【実施例】

##### 実施例1

ZN-AL系合金(SPZ、三井金属鉱業社製)の50×50×30mmの試験片の表面に光触媒酸化チタン粒状体(粒径0.5mm)を静置し垂直に荷重をくわえて酸化チタンを合金に埋め込んだ。埋め込み時の温度は250℃で応力は1.5MPaとした。その結果酸化チタンは約70%圧入されていた。これを太陽光のもとコップに水とともにいれて3ヶ月放置したが藻等の発生は観察されなかった。

##### 【0011】実施例2

ゾルゲル法により作製した酸化チタンをディップコーティング法によりアルミナの直径約100ミクロンの顆粒にコーティングし550℃焼成した。これを3回繰り返した。この顆粒を同形状のハイドロキシアパタイトとともに直径10mm、厚さ2mmのチタン合金板上にシリコングリースを用いて付着した。これに725℃の真空下で10分間、20Kgの加重をかけ顆粒を圧入した。その結果、顆粒は50～60%圧入されていた。これを金魚鉢に水とともに20個入れて蛍光灯下で一ヶ月放置したが、その表面にぬめりは生じず、雑菌や藻も生えてこな

かった。雑菌繁殖防止体を入れない場合は一週間で藻がはえてぬめりが生じた。

#### 【0012】実施例3

ハイドロキシアパタイトとTCPの直径約100ミクロンの顆粒を混合し、直径10mm、厚さ2mmのチタン合金板上にシリコングリースを用いて付着した。これに725℃の真空中で10分間、20Kgの加重をかけ顆粒を圧入した。その結果、顆粒は50-60%圧入されていた。これを家ウサギの骨欠損部に埋入したところ3ヶ月で新生骨と直接結合した。顆粒のはがれはまったくなかった。

#### 【0013】実施例4

ゾルゲル法により作製した酸化チタンをディップコーティング法によりアルミナの直径約100ミクロンの顆粒にコーティングし550℃で焼成した。これを3回繰り返した。この顆粒と直径約100ミクロンのハイドロキシアパタイト顆粒を直径10mm、厚さ2mmのチタン合金板上にシリコングリースを用いて付着した。これに725℃の真空中で10分間、20Kgの加重をかけ顆粒を圧入した。その結果、顆粒は50-60%圧入されていた。これを太陽光のもと水中に入れておいたところ水は透明のままで雑菌もほとんど検出されなかった。雑菌繁殖

\* 殖防止体を入らなかった場合は水が白く濁って雑菌が繁殖した。

#### 【0014】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明は、基板に酸化チタン球状体または酸化チタンを被覆した球体、および/またはハイドロキシアパタイト球体等を圧入したことを特徴とする雑菌繁殖防止体および雑菌繁殖防止複合材料に係るものであり、本発明によれば、省エネルギー的かつ安全に雑菌の繁殖を防止することが可能な雑菌繁殖防止体および雑菌繁殖防止複合材料を提供することができる。本発明の上記雑菌繁殖防止体は、例えば、プール、水槽等における雑菌繁殖の防止材料として、また、上記雑菌繁殖防止複合材料は、例えば、人工歯根や人工歯冠、人工骨の材料などとして、有用である。

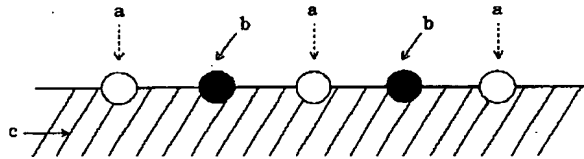
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の雑菌繁殖防止複合材料の一実施例を示す説明図である。

#### 【符号の説明】

- a ハイドロキシアパタイト球体
- b TCP球体
- c 基板（チタン合金）

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

C 2 2 C 1/10

C 2 2 C 1/10

Z

// A 0 1 N 25/08

A 0 1 N 25/08